

## メラミン誘導体に関する研究 (第8報\*)

N, N'-ジ置換ベンゾイル-N''-アセチルメラミン類の合成および部分ケン化

北 島 英 彦\*\*・大 島 好 文\*\*\*・小 柳 茂\*\*\*\*

## Studies on Melamine Derivatives VIII.

## Synthesis and Partial Saponification of Some N, N'-Di-substituted benzoyl-N''-acetylmelamines.

Hidehiko KITAJIMA, Yoshibumi OSHIMA, Shigeru OYANAGI

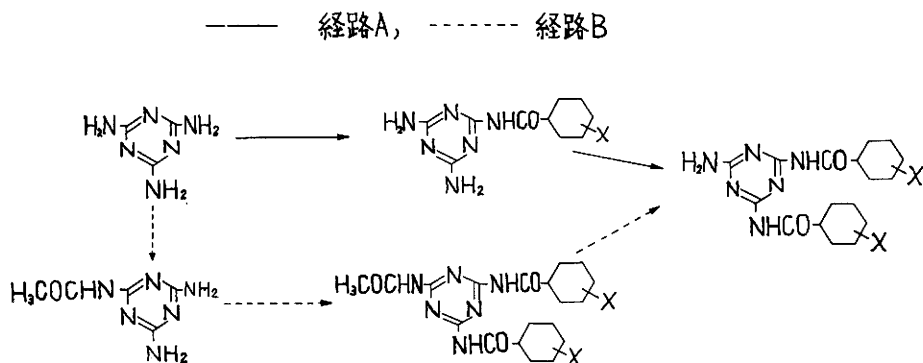
By refluxing the mixture (molar ratio 1:2) of melamine and acetic anhydride in pyridine or dioxane was yielded N-acetylmelamine, m.p. 272-3°C (AM).

AM and substituted benzoic anhydrides in the molar ratio of 1:3 were reacted by fusion at about 200°C to obtain N, N'-di-substituted benzoyl-N''-acetylmelamines; benzoyl-, m.p. 267-8°C (1); p-chlorobenzoyl-, m.p. 276-7°C (2); m-chlorobenzoyl-, m.p. 270-1°C (3); p-nitrobenzoyl-, m.p. 266-7°C (4); p-methoxybenzoyl-, m.p. 251-2°C (5).

Partial saponification of (1), (2), (3), (4) and (5) with 3% aqueous sodium hydroxide by heating at about 50°C yielded the corresponding N, N'-di-substituted benzoylmelamines; benzoyl-, m.p. 242-3°C; p-chlorobenzoyl-, m.p. 273-4°C; m-chlorobenzoyl-, m.p. 252-3°C; p-nitrobenzoyl-, m.p. 233-4°C; p-methoxybenzoyl-, m.p. 205-6°C.

These compounds were the same as the products obtained from the corresponding N-substituted benzoylmelamines and substituted benzoic anhydrides in pyridine or dioxane.

図 1



N, N'-ジ置換ベンゾイルメラミン類は前報<sup>(1), (2), (3), (4)</sup>において述べたようにピリジンまたはジオキサン溶媒でメラミン (M) より N-置換ベンゾイルメラミン類を経て合成される (図1 経路A)。N-置換ベンゾイルメラミン類が N, N'-ジアセチルメラミン (DAM) と置換安息香酸無水物類を反応させて得られる N-置換ベンゾイル-N', N''-ジアセチルメラミン類の部分ケン化によっても合成される<sup>(2), (3), (4), (5)</sup> ことと同様に, まずMと無水酢酸 (AA) からN-アセチルメラミン (AM)

\*「P-メトキシベンゾイルメラミン類の合成 (福井大学工学部研究報告 11, 120 (1963))」を「メラミン誘導体に関する研究 (第7報)」とする。

\*\* 講 師 \*\*\* 教 授 \*\*\*\* 学 生 (現在京都織物KK)

を合成し、ついでAMと置換安息香酸無水物類を反応させてN, N'-ジ置換ベンゾイル-N''-アセチルメラミン類を得、これを部分ケン化してN, N'-ジ置換ベンゾイルメラミン類を合成し、(図1, 経路B), 経路Aで得られたものを確認する目的で本研究を行なった。

## 1 A M の 合 成

AMの合成法にはPBレポート<sup>(6)</sup>に記載された方法がある。すなわちMとAA(モル比1:1)をキシレン中で10hr煮沸してmp325°CのAMを得ている(収率についての記載はない)。

著者らはMのモノアシル化に関する知見からMとAAをピリジンまたはジオキサン中で反応させた。またPB法を追試して、比較検討した。結果を表1に示した。著者らの方法でもPB法を追試してもmp272~3°CのAMが得られた。

ピリジン溶媒の場合、MとAAのモル比1:1.6, 1:2.2および1:3についてそれぞれ行なった。(反応開始時なお不溶のMがあり、反応が進むにつれて溶ける。Mが溶けおわって、さらに30 min煮沸して、反応時間とした。)AMの収率はモル比1:2.2の場合が71%で最も高く、AAを減じた場合(1:1.6)は著量のMが回収され、AAを増した場合(1:3)はDAMが多く副生した。またモル比1:1.6の場合でもDAMが副生した。

ジオキサン溶媒の場合はモル比1:2.0で5hr煮沸して(反応時間はピリジン溶媒の場合に準ずる。)AMの収率は75%でDAMは副生しなかった。

キシレン溶媒(PB法)の場合はモル比1:1で10hr煮沸してAMの収率は56%で著量のDAMが副生した。以上の結果からピリジンまたはジオキサン溶媒でMとAA(モル比1:2)を反応させる方法がPB法より良好であり、特にジオキサン溶媒法が優れていた。DAMの副生は当然MとAAのモル比に影響されるが、反応温度すなわち溶媒の沸点に大きく影響を受け、ジオキサン、ピリジン、キシレンの順にDAMの副生率が増加した。

表 1

実験 番号	M (g)	AA		反応溶媒 (bp, °C) (ml)	反応 時間 (hr)	AM				DAM			回収M				
		(g)	モル比			粗生成物		精製品		mp(°C)	収量 (g)	収率 (%)	mp(°C)	収量 (g)	収率 (%)	(g)	(%)
						mp(°C)	収量 (g)	収率 (%)	mp(°C)								
1	2.00	2.60	1:1.6	ピリジン (115~5.5) 700	2.5	269~70 266~ 8 271~ 2	0.69 0.10 0.41	45	—	293.5	0.08	2	0.33	17			
2	2.00	3.60	1:2.2	ピリジン (115~5.5) 700	2.1	271~ 2 270.5~1	0.23 1.67	71	272~3	294	0.34	10	—	—			
3	2.00	4.90	1:3.0	ピリジン (115~5.5) 700	2.5	270~ 1	1.24	47	—	298~9 291~2	0.59 0.65	37	—	—			
4	0.50	0.80	1:2.0	ジオキサン (100) 200	5	268~ 9	0.50	75	—	—	—	—	0.02	4			
5	5.00	4.10	1:1	キシレン (139) 25	10	267~ 8 267~ 8 267~71	3.20 0.45 0.09	56	272~3	291~2	1.35	16	0.20	4			

## 2 N, N'-ジ置換ベンゾイル-N''-アセチルメラミン類の合成

AMと置換安息香酸無水物(モル比1:3)を200°C付近で15~20min溶融反応させ、放冷後固化した反応混合物を適当な有機溶剤で処理し、未反応置換安息香酸無水物および生成した置換安息香酸をのぞき、残留物を適当な溶剤で再結晶して相当するN, N'-ジ置換ベンゾイル-N''-アセチルメラミンを得た。結果を表2に示した。AMと安息香酸無水物またはp-ニトロ安息香酸無水物を反

表 2

実験番号	AM (g)	$\left( \begin{array}{c} \text{X} \\ \text{---} \end{array} \text{---} \text{CO} \right)_2$		反応温度 (°C)	反応時間 (min)	N,N'-ジ置換ベンゾイル-N''-アセチルメラミン						N,N',N''-トリ置換ベンゾイルメラミン					
		粗生成物				精製品			粗生成物			精製品					
		×	(g) (モル比)			mp (°C)	収量 (g)	収率 (%)	mp (°C)	N %		mp (°C)	収量 (g)	収率 (%)	mp (°C)	文献 mp (°C)	
										実験	計算						
1	1.0	H	4.4 (1:3)	180~95	20	264~5	1.0	45	267~8	22.23	22.34	186~9	0.7	27	—	193~4	
2	0.80	<i>p</i> -Cl	4.30 (1:3)	196~204	20	276~7	1.31	62	276~7	18.51	18.88	—	—	—	—	—	
3	1.00	<i>m</i> -Cl	5.30 (1:3)	197~202	20	255~6	1.91	88	270~1	18.97	18.88	—	—	—	—	—	
4	1.00	<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	5.64 (1:3)	197~205	15	266~8	2.62	94	266~7	23.52	24.03	273~4	0.01>	—	—	280~1	
5	1.0	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O	5.1 (1:3)	195~205	20	230~40	1.5	58	251~2	19.93	19.27	—	—	—	—	—	
6	0.95	<i>o</i> -Cl	5.00 (1:3)	197~202	17	—	—	—	—	—	—	209~17	0.62	17	233~4	234~5	
7	1.0	<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	5.6 (1:3)	190~200	3	—	—	—	—	—	—	261~2	1.2	35	269~70	270~1	

応させた場合は目的物以外に相当するN, N', N''-トリ置換ベンゾイルメラミンが副生し, *o*-クロル安息香酸無水物または*m*-ニトロ安息香酸無水物を反応させた場合は相当するN, N', N''-トリ置換ベンゾイルメラミンのみを確認した。これは上記のような条件では一たん生成したN, N'-ジ置換ベンゾイル-N''-アセチルメラミンのアセチル基が置換安息香酸無水物によるアシル基交換反応を受け, N, N', N''-トリ置換ベンゾイルメラミンが生成すると推定される。*o*-ニトロ安息香酸無水物を反応させた場合は粗生成物, mp90~150°C (d) を得たが適当な再結晶溶剤がなかったので物質の確認を行なわなかった。N, N'-ジ置換ベンゾイル-N''-アセチルメラミン類は新化合物である。

### 3 N, N'-ジ置換ベンゾイル-N''-アセチルメラミン類の部分ケン化による N, N'-ジ置換ベンゾイルメラミン類の合成

N, N'-ジ置換ベンゾイル-N''-アセチルメラミンの生成が確認されたベンゾイル誘導体(1), *p*-クロルベンゾイル誘導体(2), *m*-クロルベンゾイル誘導体(3), *p*-ニトロベンゾイル誘導体(4) および *p*-メトキシベンゾイル誘導体(5)について部分ケン化を行なった。すなわち3%カ性ソーダ水溶液で50°C付近で5min程度加温して部分ケン化した。

カ性ソーダ水溶液を比較的多く用いた(1)および(5)の場合は試料はほとんど溶解し, 反応後反応液をpH 9にして得た沈殿より生成物を得た。カ性ソーダ水溶液を少なく用いた(2), (3)および(4)の場合は反応中試料の状態が変わったのみで完全に溶解しなかったので反応後ろ過して得た沈殿とろ液をpH 9にして得た沈殿より生成物を得た。粗生成物をそれぞれ適当な溶剤で再結晶して精製品を得図1, 経路Aで合成した標品と混融試験してN, N'-ジ置換ベンゾイルメラミンであることを確認した。カ性ソーダ水溶液不溶物より未反応原料が回収され, また(2), (3)および(5)の場合はN, N'-ジ置換ベンゾイルメラミンをのぞいたろ液よりN-置換ベンゾイルメラミンを得た。結果を表3に示した。

一般にN, N'-ジ置換ベンゾイルメラミンは低収率で得られたが, これは用いた反応条件では原料が一部は未反応として回収され, また一部は過度のケン化を受けてN-置換ベンゾイルメラミンが生成したためで, アセチル基の撰択的加水分解はかなり困難であった。しかし図1, 経路AおよびBによって同一のN, N'-ジ置換ベンゾイルメラミンを与えることを確認した。

表 3

$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{COCHN} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{NHCO} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{X} \\ \text{NHCO} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{X} \end{array} \end{array}$												
(1), X = H ; (2), X = <i>p</i> -Cl ; (3), X = <i>m</i> -Cl (4), X = <i>p</i> -NO <sub>2</sub> ; (5), X = <i>p</i> -CH <sub>3</sub> O												
実験 番号	原 料		3%NaOH 水 溶 液 (ml)	反温 応 度 (°C)	反時 間 (min)	N,N'-ジ置換 ベンゾイルメラミン				N-置換ベンゾ イルメラミン		回原 収料 (g)
	種 類	(g)				mp(°C)	収量 (g)	収率 (%)	文 献 mp(°C)	mp(°C)	収量 (g)	
1	(1)	0.50	10	58	5	241~2	0.09	20	242~3	—	—	0.01
2	(2)	1.00	6	50~3	3	272~3 267~8 270.5~1	0.05 0.03 0.02	11	273~4	262~2.5	0.02	0.42
3	(3)	1.00	6	48~51	7	251~2 248~9	0.36 0.03	40	252~3	222~3	0.01>	0.02
4	(4)	0.40	2.3	51~3	6	231~4	0.09	26	233~4	—	—	0.08
5	(5)	0.50	10	53~8	5	205~6	0.07	15	205~6	284~5	0.03	0.01>

## 実 験 の 部

## 1 原 料

M, AAおよび反応溶媒は下記のようなものである。

M, mp 350~1°C (工業製品を水より再結晶。)

AA, bp 137.5~8°C (市販品を蒸留。)

ピリジン, bp 155~5.5°C (市販品を固体カ性ソーダで乾燥後, 蒸留。)

ジオキサン, bp 100°C ; キシレン, bp 139°C (市販品を金属ナトリウムで乾燥後, 蒸留)

用いた置換安息香酸無水物は相当する置換安息香酸と AA から合成し, 次表に示したものである。

$\left( \begin{array}{c} \text{X} \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \end{array} \right)_2 \text{O}$					
X	mp(°C)	文 献	X	mp(°C)	文 献
H	202~5/6*	7	<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	191~2	8
<i>p</i> -Cl	190~2	8	<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	161~3	3
<i>m</i> -Cl	96.5~7	2	<i>o</i> -NO <sub>2</sub>	133~5	9
<i>o</i> -Cl	79~80	9	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> O	97.5~8.5	4

\* ; bp

## 2 A M の 合 成

## 2・1 ピリジンを溶媒に用いた場合

M2.00gとピリジン700mlを煮沸させてMを充分溶解せしめ, 100°C付近になってからAA3.60g (モル比1:2.2)を加え, 2.1hr煮沸反応させた。反応液を100容まで減圧濃縮し, 沈殿 mp 260~

283°C, 0.83g (I)を口過, 口液をさらに1/2容まで減圧濃縮し, 沈殿 mp 270.5~1°C, 1.67g (II)を得た。IIをジオキサンより再結晶して針状結晶 mp 272~3°CのAM (N実験値 49.70%, 計算値 49.97%)を得た。Iを熱ジオキサン80mlで処理し, 不溶物としてDAM, mp 294°C (別法<sup>(10)</sup>により合成したDAM, mp 298~9°Cと混融試験により一致), 0.34g (収率10%)を得た。前記熱ジオキサン溶液よりAM, mp 271~2°C (AMの標品と混融試験により一致), 0.23g (III)を得た。AMの収量は1.90g (II + III)で収率は71%であった。

## 2・2 ジオキサンを溶媒に用いた場合

M 0.50gとジオキサン200mlを煮沸, Mを充分溶解させ, 95°C付近になってからAA 0.80g (モル比1:2.0)を加え, 5hr煮沸反応させた。反応液を1/2容まで減圧濃縮して, 沈殿 mp 267~8°C 0.60gを得, これを熱ジオキサン60mlで処理し, 不溶物として未反応M mp 320°C, 0.02gを口別, 口液を約5mlまで濃縮してAM mp 268~9°C (AMの標品と混融試験により一致), 0.50g (収率75%)を得た。

## 2・3 キシレンを溶媒に用いた場合

M 5.00g, AA 4.10gおよびキシレン 25mlを10hr煮沸した。反応液を水蒸気蒸留してキシレンをのぞき, 口過して沈殿 mp 267~9°C, 5.10g (IV)を得た。口液より未反応M mp 334°C 0.20gを回収した。IVを熱ジオキサン800ml (第1抽出液), 150ml (第2抽出液)で処理した。第1抽出液を約50mlまで濃縮してAM mp 267~8°C, 3.20g (V)を得, 口液をさらに5mlまで濃縮してAM mp 267~71°C, 0.09g (VI)を得た。第2抽出液を約10mlまで濃縮してAM mp 267~8°C 0.45g (VII)を得た。V, VI, VIIはいずれもAMの標品と混融試験して確認した。Vをジオキサンより再結晶して精製品 mp 272~3°Cを得た。AMの収量は3.74g (V + VI + VII)で収率は56%であった。熱ジオキサン処理の不溶物としてDAM mp 290~1°C (DAMとの混融試験により一致), 1.35g (収率16%)を得た。

# 3 N,N'-ジベンゾイル-N''-アセチルメラミン(1)の合成

AM 1.0gと安息香酸無水物4.4g (モル比1:3)を太目試験管に入れ180~95°Cの油浴中で20min反応させた。反応後, 未反応安息香酸無水物および生成した安息香酸をのぞくためにエーテル50mlで処理し残留物 mp 232~50°C, 2.0gを得た。このものをさらに熱アセトン 50mlで処理し, 残留物 mp 264~5°C, 1.0g (収率45%)を得た。このものをジオキサンより再結晶して針状結晶 mp 267~8°Cの(1) (N実験値 22.23%, 計算値 22.34%)を得た。熱アセトン抽出液を蒸発乾固してN,N',N''-トリベンゾイルメラミン mp 186~9°C (文献<sup>(1)</sup>記載の標品 mp 193~4°Cと混融試験により一致), 0.7g (収率27%)を得た。

# 4 N,N'-ジ-p-クロルベンゾイル-N''-アセチルメラミン(2)の合成

AM 0.80gとp-クロル安息香酸無水物4.30g (モル比1:3)を196~204°Cで20min反応させた。反応後, 熱ベンゼン300ml, 100mlおよび75mlで処理し, 残留物 mp 276~7°C, 1.31g (収率62%)を得た。このものをエチルアルコールより再結晶して針状結晶 mp 276~7°Cの(2) (N実験値18.51%, 計算値18.88%)を得た。

# 5 N,N'-ジ-m-クロルベンゾイル-N''-アセチルメラミン(3)の合成

AM 1.00gとm-クロル安息香酸無水物5.30g (モル比1:3)を197~202°Cで20min反応させた。反応後, 熱アセトン 200mlで処理し, 残留物 mp 255~6°C, 1.91g (収率88%)を得た。このも

のをエチルアルコールより再結晶して針状結晶 mp 270 ~ 1°C の (3) (N 実験値 18.97%, 計算値 18.88%) を得た。

## 6 N,N'-ジ-*p*-ニトロベンゾイル-N''-アセチルメラミン(4)の合成

AM 1.00g と *p*-ニトロ安息香酸無水物 5.64g (モル比 1:3) を 197~205°C で 15min 反応させた。反応後、熱アセトン 200ml で 3 回処理し、残留物 mp 266~8°C, 2.62g (収率 94%) を得た。このものをエチルアルコールより再結晶して mp 266~7°C の (4) (N 実験値 23.52%, 計算値 24.03%) を得た。上記熱アセトン抽出液より未反応 *p*-ニトロ安息香酸無水物 および生成した *p*-ニトロ安息香酸のほか、N,N',N''-トリ-*p*-ニトロベンゾイルメラミン mp 273~4°C (文献<sup>(3)</sup>記載の標品 mp 280~1°C と混融試験により一致), 0.01g 以下を得た。

## 7 N,N'-ジ-*p*-メトキシベンゾイル-N''-アセチルメラミン(5)の合成

AM 1.0g と アニス酸無水物 5.1g (モル比 1:3) を 195~205°C で 20min 反応させた。反応後、熱メチルアルコール 50ml ついで熱ベンゼン 50ml で処理し、残留物 mp 230~40°C, 1.5g (収率 58%) を得た。このものをジオキサンより再結晶して針状結晶 mp 251~2°C の (5) (N 実験値 19.93%, 計算値 19.27%) を得た。

## 8 AM と *o*-クロル安息香酸無水物の反応

AM 0.95g と *o*-クロル安息香酸無水物 5.00g (モル比 1:3) を 197~202°C で 17min 反応させた。反応後、エーテル 60ml, 40ml で処理し、残留物 mp 121~60°C (d), 2.42g を得た。このものをメチルアルコールより 1 回再結晶して mp 209~15°C, 0.62g (収率 19%) を得、さらに再結晶をくりかえして N,N',N''-トリ-*o*-クロルベンゾイルメラミン, mp 233~4°C (N 実験値 15.58%, 計算値 15.51%; 文献<sup>(2)</sup>記載の標品 mp 234~5°C と混融試験により一致) を得た。

## 9 AM と *m*-ニトロ安息香酸無水物の反応

AM 1.0g と *m*-ニトロ安息香酸無水物 5.6g (モル比 1:3) を 190~200°C で 3min 反応させた。反応後、熱ベンゼン 50ml, ついで熱アセトン 50ml, 30ml で処理し、残留物 mp 240~50°C, 2.7g を得た。このものを熱ジオキサン 20ml, 10ml で処理し、抽出液を集めて蒸発乾固し残留物 mp 261~2°C, 1.2g (収率 35%) を得た。このものをジオキサンより再結晶して, N,N',N''-トリ-*m*-ニトロベンゾイルメラミン mp 269~70°C (文献<sup>(3)</sup>記載の標品 mp 270~1°C と混融試験により一致) を得た。

## 10 AM と *o*-ニトロ安息香酸無水物の反応

AM 0.8g と *o*-ニトロ安息香酸無水物 4.5g (モル比 1:3) を 160~5°C で 3min 反応させた (反応中少しく発泡した。)。反応後、エーテル 50ml で処理し、残留物 mp 90~150°C (d), 1.7g を得たがこのものは有機溶剤による精製が困難であった。このものを次項で述べる部分ケン化の条件で処理したが mp 160~85°C (d) のものが得られ、N,N'-ジ-*o*-ニトロベンゾイルメラミン (文献<sup>(3)</sup> mp 264°C (d)) は得られなかった。

## 11 (1) の部分ケン化

(i) mp 264~5°C, 0.50g に 3% カ性ソーダ水溶液 10ml を加え、58°C の水浴中で 5min 反応

させた。反応後、未反応(1) mp 260~1°C, 0.01gのロ別し、ロ液に2-N塩酸0.9mlを加えてpH9にし析出した沈殿をロ過して mp 145~50°C, (d), 0.2gを得た。これをエチルアルコールより再結晶してN,N'-ジベンゾイルメラミン mp 241~2°C (文献<sup>(1)</sup>記載の標品 mp 242~243°Cと混融試験により一致), 0.09g (収率20%)を得た。

## 12 (2)の部分ケン化

(2) mp 276~7°C, 1.00gに3%カ性ソーダ水溶液 6mlを加え、50~3°Cで3min反応させた。反応後、ロ過して(ロ液A)沈殿 mp 266~8°C, 0.69gを得た。このものをエチルアルコールで処理して難溶性の未反応(2) mp 274~5°C, 0.42gをロ別し、ロ液より第1結晶 mp 272~273°C, 0.05g (IX)および第2結晶 mp 267~8°C, 0.03g (X)を得た。ロ液Aを1-N塩酸1mlを加えpH9にし、析出した沈殿をロ過して(ロ液B) mp 234~41°C, 0.05gを得、これをエチルアルコールより再結晶して mp 270.5~71°C, 0.02g (XI)を得た。IX, XおよびXIはいずれも文献<sup>(2)</sup>記載の標品 mp 273~4°Cと混融試験によりN,N'-ジ-*p*-クロルベンゾイルメラミンに一致し、収量は0.10g (IX + X + XI)で収率は11%であった。

ジ置換体をのぞいたロ液Bを1-N塩酸4mlでpH8にして得た沈殿 mp 253~6°C, 0.06gをエチルアルコールより再結晶してN-*p*-クロルベンゾイルメラミン mp 262~2.5°C (文献<sup>(2)</sup>記載の標品 mp 266~7°Cと混融試験により一致), 0.02gを得た。

## 13 (3)の部分ケン化

(3) mp 269.5~70.5°C, 1.00gを少量のエチルアルコールでねり、3%カ性ソーダ水溶液6mlを加え、48~51°Cで7min反応させた。反応後、ロ過して(ロ液C)沈殿 mp 156~242°C, 0.60gを得、これをエチルアルコールで処理して難溶性の未反応(3) mp 265~6.5°C, 0.02gをのぞき、ロ液よりN,N'-ジ-*m*-クロルベンゾイルメラミン (N実験値21.01%, 計算値20.84%) 文献<sup>(2)</sup>記載の標品 mp 252~3°Cと混融試験により一致), 0.36g (XII)を得た。ロ液Cを2-N塩酸0.9mlでpH8にしロ過して(ロ液D), 沈殿 mp 229~35°C, 0.13gを得、エチルアルコールより再結晶してN,N'-ジ-*m*-クロルベンゾイルメラミン mp 248~9°C (XIIと混融試験により一致), 0.03g (XIII)を得た。N,N'-ジ-*m*-クロルベンゾイルメラミンの収量は0.39g (XII + XIII)で収率は40%であった。ロ液Dを2-N塩酸でpH4にし、得られた沈殿を2%炭酸ソーダ水溶液で洗浄してN-*m*-クロルベンゾイルメラミン mp 222~3°C (文献<sup>(2)</sup>記載の標品 mp 233~4°Cと混融試験により一致), 0.01g以下を得た。

## 14 (4)の部分ケン化

(4) mp 266~7°C, 0.40gを少量のエチルアルコールでねり、3%カ性ソーダ水溶液2.3mlを加え、51~3°Cで6min反応させた。反応後ロ過して沈殿 mp 225~300°C, 0.40gを得た。このものをエチルアルコールで処理し、難溶性の未反応(4) mp 259~60°C, 0.08gをロ別し、ロ液よりN,N'-ジ-*p*-ニトロベンゾイルメラミン mp 231~4°C (文献<sup>(3)</sup>記載の標品 mp 233~4°Cと混融試験により一致), 0.09g (収率26%)を得た。

## 15 (5)の部分ケン化

(5) mp 251~2°C, 0.50gに3%カ性ソーダ水溶液10mlを加え、53~8°Cで5min反応させた。反応後、ロ過して微量の(5) mp 245~7°Cをのぞき、ロ液に2-N塩酸1.0mlを加えてpH9にし

析出した沈殿をろ過して(ろ液E), mp160~200°C, 0.20gを得た。このものをエチルアルコールより再結晶して N,N'-ジ-*p*-メトキシベンゾイルメラミン mp 205~6°C (文献<sup>(4)</sup>記載の標品 mp 205~6°C と混融試験により一致), 0.07g (収率15%)を得た。ろ液Eを2-N塩酸 0.5ml を加えて PH 4 にし, 得られた沈殿を少量のピリジンで洗浄して N-*p*-メトキシベンゾイルメラミン mp 284~5°C (文献<sup>(4)</sup>記載の標品 mp 292~2.5°C と混融試験により一致), 0.03gを得た。

#### 文 献

- 1) 大島, 北島 ; 有合化 **15**, 471 (1957), 福井大学工学部研究報告 **6**, 41 (1957)
- 2) 大島, 北島 ; 有合化 **16**, 139 (1958), 福井大学工学部研究報告 **7**, 1 (1958)
- 3) 大島, 北島 ; 有合化 **19**, 403 (1960), 福井大学工学部研究報告 **9**, 1 (1960)
- 4) 北島, 大島ら ; 福井大学工学部研究報告 **11**, 120 (1963)
- 5) 大島, 北島 ; 有合化 **11**, 352 (1953), 福井大学工学部研究報告 **2**, 78 (1953)
- 6) German Patent Applic. 7432 (1943), P. B. 61187
- 7) Organic Syntheses. Coll. Vol. I 92 (1932)
- 8) 大島, 北島 ; 福井大学工学部研究報告 **4**, 58 (1955)
- 9) 大島, 北島 ; 福井大学工学部研究報告 **4**, 122 (1955)
- 10) Ostrogovich ; *Gazz. chim. ital.* **65**, 566 (1935)

---

(昭和39年9月20日受理)